SUR

LA DISSOLUTION ET LES SOLUBILITÉS

PAR

EUGÈNE VARENNE

Pharmacien stagiaire au Val-de-Grâce
Lauréat de l'École Supérieure de Pharmacie de Paris
(PRIX LAROZE 1881)
Membre de la Société chimique de Paris

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

LE MARS 1882



PARIS
SOCIÉTÉ D'IMPRIMERIE ET LIBRAIRIE ADMINISTRATIVES ET DES CHEMINS DE FER
PAUL DUPONT
41, RUE JEAN-JACQUES-ROUSSEAU, 41
1882

SUR
LA DISSOLUTION ET LES SOLUBILITÉS

PAR

Eugène VARENNE

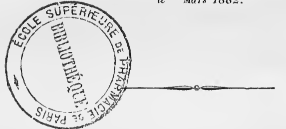
Pharmacien stagiaire au Val-de-Grâce

Lauréat de l'École supérieure de Pharmacie de Paris

(Prix Laroze 1881)

Membre de la Société chimique de Paris

Thèse présentée et soutenue à l'École supérieure de Pharmacie de Paris le Mars 1882.



PARIS

SOCIÉTÉ D'IMPRIMERIE ET LIBRAIRIE ADMINISTRATIVES

Paul DUPONT

41, rue J.-J.-Rousseau (Hôtel des Fermes).

1882

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
DE PARIS

M. CHATIN, Directeur.

Administrateurs :

MM. CHATIN, Directeur.
MILNE-EDWARDS, Professeur.
PLANCHON, Professeur.

Professeurs :

MM. CHATIN	Botanique.
MILNE-EDWARDS	Zoologie.
PLANCHON	Histoire naturelle des médicaments.
BOUIS.	Toxicologie.
BAUDRIMONT	Pharmacie chimique.
RICHE.	Chimie inorganique.
LE ROUX	Physique.
JUNGFLEISCH.	Chimie organique.
BOURGOIN.	Pharmacie galénique.
MARCHAND	Cryptogamie.
BOUCHARDAT	Hydrologie et Minéralogie.

Cours complémentaires :

M. PRUNIER, Chimie analytique.

Professeur honoraire :

M. BERTHELOT.

Agrégés en exercice :

MM. CHATIN.	MM. PRUNIER.
BEAUREGARD.	QUESNEVILLE.
CHASTAING.	

M. CHAPELLE, *Secrétaire.*

A MON PÈRE ET A MA MÈRE

TÉMOIGNAGE DE MA PROFONDE GRATITUDE

A MA SOEUR

A M. A. CHATIN

Membre de l'Institut
Directeur de l'Ecole supérieure de Pharmacie

A M. AD. WURTZ

Sénateur
Membre de l'Institut
Professeur à la Faculté des Sciences

A M. L. DUBIEF

Directeur du Collège Sainte-Barbe

A M. L. PRUNIER

Professeur à l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris

A M. F. RUYSSEN

A MON AMI MAX DE NANSOUTY

INTRODUCTION

Le présent travail forme deux parties distinctes. Dans la première, composée des chapitres I, II, III, nous passons en revue des faits connus ; dans la seconde, nous en exposons d'autres que nous croyons nouveaux.

Il nous a paru intéressant de réunir et résumer les nombreux et intéressants travaux qui ont été écrits touchant le phénomène de la dissolution. Nous ne pensons certes pas avoir fait ici une monographie complète de cette dernière, mais nous nous sommes efforcé d'en prendre les faits les plus saillants. Il ne nous semble pas, d'ailleurs, qu'on ait résumé jusqu'ici l'histoire à peu près entière de la dissolution. Les traité de physique ne parlent guère que des phénomènes physiques qui accompagnent cette dissolution ; ceux de chimie s'arrêtent également aux phénomènes intéressant cette science. Il n'était donc pas sans intérêt de faire une monographie de la dissolution ; de plus, nous croyons avoir ainsi préparé et justifié les travaux faits en collabo-

ration par M. Ruyssen et nous, dont les résultats sont exposés dans le chapitre IV. Nous avions l'intention d'étudier les phénomènes thermiques qui accompagnent la solution des chlorures mercureux, argentique et plombique dans l'acide chlorhydrique et les propriétés physiques des solutions obtenues, mais le temps nous a malheureusement fait défaut.

Nous avons divisé ce travail en cinq chapitres. Dans le premier, nous cherchons à résumer les principales données sur la constitution de la matière. Nous nous sommes restreint autant que possible aux faits se rattachant à notre sujet. Le travail de M. A. Dupré sur les attractions au contact et la désagrégation totale peut constituer, pensons-nous, une théorie mécanique de la dissolution.

Le chapitre II contient l'étude des phénomènes physiques qui accompagnent la dissolution. Sans doute, on aurait pu lui donner un plus long developpement en multipliant les exemples ; nous espérons que ceux que nous avons cités seront considérés comme suffisants.

Le chapitre III traite d'une manière assez étendue des phénomènes chimiques qui accompagnent la dissolution. Nous avons cherché à classer méthodiquement et à présenter du mieux que nous avons pu ces questions assez délicates ; on excusera notre inexpérience si nous y avons mal réussi, car le sujet n'est pas facile.

Le chapitre IV renferme des faits complètement nouveaux, croyons-nous. Ils résultent de recherches faites pendant près

d'un an au laboratoire de notre savant maître M. Prunier en collaboration avec M. Ruyssen.

Le chapitre V fait connaître nos conclusions.

Comme on le voit, le sujet est vaste, et peut-être eût-il fallu pour le traiter une main plus exercée. Aussi réclamons-nous des maîtres bienveillants qui nous font l'honneur de juger cette thèse toute l'indulgence que nous leur connaissons.

Qu'il nous soit permis d'adresser tous nos remerciements aux excellents maîtres qui professent dans cette Ecole, et en particulier, à M. Chatin, qui, pendant les trois années d'études, a mis avec tant de bienveillance à notre disposition tous les moyens possibles de nous livrer aux études chimiques ; à M. Jungfleïsch, toujours prêt à donner des conseils dont la valeur est garantie par son nom ; enfin, à notre excellent maître et ami, M. Prunier, pour lequel il y aurait trop à dire s'il fallait énumérer toutes les obligations que nous lui avons.

EUG. VARENNE.

Paris, mars 1882.

SUR

LA DISSOLUTION ET LES SOLUBILITÉS



CHAPITRE PREMIER

La matière et ses propriétés

La matière, a dit Spinosa, est « ce qui existe par soi, sans avoir besoin d'aucun autre être pour exister. » Ce que tout chimiste sait et prouve aujourd'hui, c'est que la matière se transforme, mais ne disparaît jamais. Quand Lavoisier, créa la chimie et proclama cet axiome : « Rien ne se perd, rien ne se crée ! » il fit faire à la science un des plus grands pas qu'elle ait jamais franchis. Ce n'est pas ici le lieu de discuter les termes et de chercher si l'épithète d'*éternelle* peut s'appliquer à la matière ; ce qui est certain aujourd'hui, c'est que *ce qui est*, *restera toujours*, peu importent les variations de forme et qu'elle ait ou non toujours existé.

Mais il est digne de remarque qu'une des conceptions les plus anciennes se rattachant à la matière soit sa presque infinie

divisibilité et qu'on ait toujours regardé un corps comme résultant de l'agglomération d'un nombre immense d'autres corps infiniment petits et intimement liés entre eux.

L'existence de ces petits corps ou *atomes* semble avoir été pressentie dès la plus haute antiquité. C'est ainsi que nous voyons dans l'Inde, Kanada professer leur existence; s'il fallait en croire Posidonius, Moschus de Sidon, qui vivait avant la guerre de Troie, en serait le premier promoteur. La priorité, en pareille matière, étant difficile à établir, il est plus prudent de ne se pas prononcer. Mais ce furent surtout les philosophes grecs qui donnèrent à l'atomisme le plus grand essor. Nous le voyons professer par Leucippe et Démocrite qui admettaient des atomes solides, indivisibles, éternels, se mouvant dans le vide et se combinant entre eux pour former tous les objets qui constituent l'Univers. Epicure crut devoir prêter à ces atomes une forme crochue, grâce à laquelle ils devaient s'accrocher avec la plus grande facilité ; perfectionnement ingénieux mais inutile. Anaxagore déclarait les atomes affranchis de tout lien matériel, libres entre eux, et se mouvant sous l'influence d'un esprit qui leur était propre. Démocrite d'Abdère allait plus loin et touchait presque à la gravitation universelle lorsqu'il disait que es atomes se meuvent perpétuellement par leur nature même. A son tour Lucrèce célébra dans ses vers l'histoire de ces infiniment petits.

Quelques siècles plus tard, Gassendi fit allusion aux atomes ; mais il tient à concilier leur existence avec la foi, et on ne voit pas très clairement la relation qui existe entre ces deux sujets. Fénelon lui-même avait entendu parler d'atomes, mais l'hypothèse semble lui déplaire et il la combat dans son « *Traité de l'existence de Dieu* ».

Quoi qu'il en soit, la grande question des atomes n'a été vraiment traitée que dans ces derniers temps, et ce n'est que

dans les livres assez récents qu'on peut trouver des données précises à ce sujet.

Chacun sait qu'une des propriétés fondamentales de la matière est de posséder un poids en rapport avec sa masse, essentiellement variable avec cette dernière, mais jamais nul. Or, il résulte de ce fait un phénomène de la plus haute importance mis en lumière par Newton et qui s'énonce en loi : « Les corps s'attirent en raison directe de leurs masses et en raison inverse du carré des distances ». C'est en vertu de cette attraction que notre globe parcourt le tracé d'une ellipse dont le soleil occupe un des foyers; c'est par cette même force que la lune décrit à son tour un mouvement périodique autour de la terre, que toutes les planètes enfin tournent autour du soleil, ce dernier se mouvant aussi sans doute, bien qu'il soit impossible de le constater, les points de repère faisant défaut.

D'autre part, ainsi que nous venons de le montrer plus haut, une des premières conceptions de l'esprit humain, c'est l'idée de la matière divisible. La plus simple expérience démontre cette divisibilité; mais nos moyens physiques étant limités, pour peu qu'on pousse la division d'un corps, il arrive un moment où l'expérience ne peut plus être continuée. C'est alors que le raisonnement poursuivant le travail des instruments, on arrive à une division qui, mathématiquement, ne peut pas être limitée. Mais s'il fallait pousser à l'extrême le raisonnement mathématique qui consiste à dire qu'une quantité est toujours divisible en deux autres, ce qui paraît de la plus stricte logique, la proposition tendrait à l'absurde. En effet, tout raisonnement procède de l'expérience; nous admettons qu'un corps est divisible en deux autres parce que nous savons qu'il nous est loisible, par exemple, de couper une pomme en deux, puis de subdiviser un très grand nombre de fois les

morceaux en d'autres plus petits ; et quand l'imperfection de nos instruments nous oblige à suspendre l'expérience, l'imagination peut suivre son cours et concevoir ce principe, logique en apparence, que tout corps est divisible à l'infini. Peut-être pourrait-on par des moyens mathématiques indiquer la limite de la divisibilité de la matière, mais il n'y a pas lieu d'entrer ici dans de tels détails, et nous considérons le fait comme suffisamment démontré par les travaux faits à ce sujet ; nous nous contenterons d'apporter à son appui une preuve expérimentale. M. William Thomson a imaginé une théorie, dite des *atomes-tourbillons*, qui tend à prouver par des expériences curieuses que les atomes doivent être indivisibles en même temps qu'ils ont des propriétés individuelles. Nous laissons la parole à M. Würtz pour donner, comme lui seul sait le faire, l'exposé délicat de ces faits :

« De ce mouvement tourbillonnant, nous donnerons une idée en rappelant aux chimistes les couronnes qui s'élèvent dans l'air calme lorsqu'une bulle d'hydrogène phosphoré a crevé à la surface de l'eau, et, à tout le monde, ces cercles que certains fumeurs savent lancer dans l'air. On a construit un appareil qui permet de les produire à volonté. C'est une caisse en bois dont une paroi est percée d'une ouverture circulaire et dont la paroi opposée est formée par un drap fortement tendu. Dans l'intérieur de la caisse, on produit des fumées de chlorhydrate d'ammoniaque, et on les chasse en appliquant un coup sec contre la paroi élastique. On voit alors un anneau de fumée se dégager par l'ouverture et se propager librement dans la pièce. Tout est mouvement dans cet anneau, et, indépendamment du mouvement de translation, les particules de fumée roulent sur elles-mêmes et exécutent des mouvements de rotation dans chaque section de l'anneau. Ces mouvements ont lieu de l'intérieur de

l'anneau vers l'extérieur, dans le sens du mouvement de translation, de telle sorte que la masse entière de l'air ou de la fumée qui forme l'anneau tourne sans cesse autour d'un axe circulaire qui en forme en quelque sorte le noyau. Ces mouvements de rotation ont cela de remarquable que toutes les particules qui sont situées sur une des lignes courbes qu'on peut tirer dans chaque section de l'anneau sont indissolublement liées dans leurs voies circulaires et ne peuvent jamais se quitter ; de cette façon toute la masse de l'anneau-tourbillon sera toujours formée des mêmes particules. Ceci est un théorème qui a été démontré par M. Helmholtz en 1858. Ce grand savant a analysé les mouvements tourbillonnants qui existeraient dans un liquide parfait, affranchi de tout frottement. Il a prouvé que dans un tel milieu les anneaux-tourbillons, limités par un système de lignes-tourbillons, sont formés par une quantité invariable des mêmes molécules liquides, de telle sorte que les anneaux pourront se propager et même changer de forme sans que jamais la connexion de leurs parties constituantes puisse être rompue.

« Ils continueront à tourbillonner, et rien ne pourra les séparer ou les couper, rien ne pourra les détruire. Ceux qui existent dans le liquide y existeront éternellement, et de nouveaux tourbillons ne pourraient y être excités que par un acte de création.

« Les tourbillons de fumée dont nous avons parlé plus haut donneraient de ces tourbillons liquides une image exacte s'ils se formaient et se propageaient dans un fluide parfait. Il n'en est pas ainsi. Mais tels qu'on peut les faire naître, ils peuvent servir à la démonstration de quelques propriétés, ils oscillent autour de cette position, qu'ils finissent par reprendre. Mais qu'on essaye de les couper, ils fuiront devant la lame, ou vont s'infléchir autour d'elle sans

laisser entamer. Ils offrent donc la représentation matérielle de quelque chose qui serait indivisible et insécable. Et lorsque deux anneaux se rencontrent, ils se comportent comme deux corps solides élastiques après le choc : ils vibrent énergiquement. Un cas singulier est celui où deux anneaux se meuvent dans la même direction, de telle sorte que leurs centres soient situés sur la même ligne et que leurs plans soient perpendiculaires à cette ligne ; alors l'anneau qui est en arrière se contracte continuellement, tandis que sa vitesse augmente. Celui qui avait pris l'avance se dilate au contraire, sa vitesse diminuant jusqu'à ce que l'autre l'ait dépassé, et alors le même jeu recommence, de telle sorte que les anneaux se pénètrent alternativement. Mais, à travers tous ces changements de forme et de vitesse, chacun conserve son individualité propre, et ces deux masses circulaires de fumée se meuvent dans l'air comme quelque chose de parfaitement distinct et indépendant. Ces curieuses expériences ont été faites en Angleterre.

« Donc M. Helmholtz a découvert les propriétés fondamentales de la matière tourbillonnante, et Sir William Thomson a dit : Ce milieu parfait et les tourbillons qui le parcourent représentent l'univers. Un fluide remplit tout l'espace et ce que nous nommons matière sont des portions de ce fluide qui sont animées de mouvements tourbillonnants. Ce sont des légions innombrables de très petites fractions ou portions, mais chacune de ces fractions est parfaitement limitée, distincte de la masse entière et distincte de toutes les autres, non par sa substance propre, mais par sa masse et ses modes de mouvements, qualités qu'elle conservera éternellement. Ces portions-là sont les atomes. Dans le milieu parfait qui les renferme tous, aucun ne peut changer ou disparaître, aucun d'eux ne peut naître spontanément. Partout les atomes de même espèce sont constitués de la même façon et

sont doués des mêmes propriétés. Ne savons-nous pas, en effet, que les atomes d'hydrogène vibrent exactement selon les mêmes périodes, soit qu'on les chauffe dans un tube de Geissler, soit qu'on les observe dans le soleil ou dans la nébuleuse la plus éloignée ?

« Telle est, en peu de mots, la conception des atomes-tourbillons. Elle rend compte d'une manière satisfaisante de quelques propriétés de la matière et de toutes les hypothèses sur la nature des atomes, c'est celle qui paraît offrir le plus de vraisemblance. On voit aussi qu'elle permet de faire revivre, et sous une forme plus acceptable que ne l'avait tenté Prout, l'antique hypothèse sur l'unité de la matière. » (1)

Il est intéressant de rechercher quelle peut être la grandeur des atomes et comment ils se comportent vis-à-vis les uns des autres, étant donné que, quelque petits qu'ils soient, ils sont pesants et par suite obéissent à la grande loi de l'attraction universelle qui, chez eux, se complique encore de l'affinité.

On est d'accord sur ce fait que les atomes ne se touchent pas, et la plus simple preuve qu'on en avance, c'est que tous les corps sans exception sont compressibles. Il y a donc entre les atomes des espaces vides dans lesquels ils se meuvent très vraisemblablement, espace qu'il faudrait retrancher de l'espace apparent occupé par tout corps si l'on voulait avoir le volume absolu de ce dernier. Lorsqu'on aborde la question de grandeur des atomes, on est en quelque sorte épouvanté des résultats auxquels elle conduit. Notre esprit, peu habitué à se reporter à des chiffres aussi considérables, hésite à admettre comme possibles des faits que le défaut d'habitude nous porte à considérer comme extraordinaires.

(1) Wurtz. — *La Théorie atomique*, p. 236.

Et cependant on trouve presque naturel que la lumière du soleil mette plus de 8 minutes à parvenir à la terre, que l'étoile la plus rapprochée mette trois ans à nous envoyer ses rayons et cela à raison de 77,000 lieues par seconde ! Il semble qu'on soit en général plus porté à admettre les aperçus de l'infiniment grand que ceux de l'infiniment petit ! Quoi qu'il en soit de ce fait, plus philosophique que scientifique, contentons-nous de citer les chiffres fournis par des auteurs dans lesquels on doit avoir confiance.

M. A. Dupré est arrivé à ce résultat que « dans un cube d'eau ayant pour côté 1 millième de millimètre, lequel pèse mille millions de fois moins que 1 milligramme, et ne peut plus être vu qu'à l'aide d'un bon microscrope, il y a plus de deux cent vingt-cinq mille millions de molécules. » (1)

Ce chiffre paraît exorbitant, mais il est confirmé par d'autres de même nature. C'est ainsi qu'on a trouvé qu'un milligramme d'air contient 10 trillions de molécules et qu'un milligramme d'hydrogène en renferme 144 trillions. Faraday a préparé des lames d'or dont l'épaisseur ne doit pas dépasser 5 millionièmes de millimètre. M. William Thomson a déterminé, au moyen de son électromètre, que pour que 2 parcelles, l'une de cuivre, l'autre de zinc, ne dégagent par leur contact que juste la quantité de chaleur nécessaire à la formation de leur alliage, l'épaisseur de ces lames devrait être d'environ un trentième de millionième de millimètre.

Ces chiffres n'ont pas besoin de commentaires et ils acquièrent un haut degré de certitude par ce fait qu'ils ont été obtenus par des moyens tout à fait différents.

De plus, on a démontré par le calcul et l'expérience que les atomes sont dans un état de mouvement perpétuel. Bien que les travaux accomplis à ce sujet s'appliquent surtout aux

(1) A. Dupré. — *Théorie mécanique de la Chaleur*, p. 404. — Paris, 1869.

gaz, il y a toutes raisons de croire que les liquides et les solides donnent lieu à des conclusions, sinon identiques, du moins parallèles.

Ce fut Daniel Bernouilli qui imagina le premier que les gaz sont formés par des particules infiniment petites, animées de mouvements rectilignes très rapides. M. Clausius a calculé que les molécules de l'air se meuvent avec une vitesse moyenne de 447 mètres par seconde. Cette vitesse n'est pas la même pour tous les gaz, car, d'après le même savant, elle atteindrait, pour les molécules d'hydrogène, une moyenne de 1,844 mètres.

Mais il est bien évident que ces molécules ne parcourent pas librement cet espace, car elles doivent s'entre-choquer et la somme de ces chocs représente la *pression* du gaz. Dans les gaz parfaits, les molécules n'exercent entre elles ni attraction, ni répulsion; mais, en réalité, pendant leur mouvement, les molécules se rapprochent, et dès qu'elles atteignent une certaine limite, l'influence de l'attraction se fait sentir et dévie la mollécule de sa direction primitive. De là, dit M. Wurtz, les perturbations de la loi de Mariotte et les inexactitudes de la loi de Dalton.

MM. Clausius et Clerk Maxwell ont calculé les longueurs moyennes des chemins parcourus par ces molécules et le nombre de chocs qu'elles subissent pendant l'unité de temps.

C'est ainsi, par exemple, qu'une molécule d'air à la température de 0° et dans la pression de 760^{mm} parcourt entre deux chocs une longueur de 95 millioniêmes de millimètre. En admettant qu'elle se meuve avec une vitesse moyenne de 447 mètres par seconde, elle subirait pendant ce temps 4,700 millions de chocs.

On sait d'ailleurs que le zéro absolu du thermomètre correspond à la cessation de tout travail interne dans les

gaz ; ce qui équivaut au degré —273 des thermomètres ordinaires dont le zéro marque la glace fondante.

Telles sont les principales propriétés de ces infiniment petits dont la réunion constitue la matière.

Cette matière se présente à nous sous quatre états différents :

1° L'état solide ;
2° L'état pâteux ;
3° L'état liquide ;
4° L'état gazeux.

Ces quatre états diffèrent les uns des autres par la quantité de chaleur emmagasinée dans la matière même.

Une expérience très simple suffit à le prouver. Prenons un morceau de soufre et soumettons-le à l'action de la chaleur. A une température qui varie entre 100° et 120° suivant les cas (1), mais qui est normalement de 111°5, il devient *liquide* très mobile. En continuant l'action de la chaleur, il s'épaissit, sa couleur se fonce, et vers 160° il est tellement pâteux qu'on peut renverser le vase qui le contient sans qu'il s'écoule; plus haut il redevient liquide, et enfin à 442°, suivant les uns, à 447°3 suivant d'autres, il se transforme en vapeurs. Si on avait mesuré le volume occupé par le soufre à froid, puis successivement pendant l'action de la chaleur, on aurait pu constater qu'il allait toujours en augmentant, et nous pouvons en conclure que, sous l'influence de la chaleur, il se produit un travail interne dans la matière, travail qui a pour effet d'écarter les molécules les unes des autres et qui tend à vaincre l'attraction mutelle de ces derniers. Ce travail interne est énorme ; ainsi, si on prend un cube de fer de 1 décimètre de côté, qu'on le

(1) Ces chiffres ont été pris au cours de M. Beaudrimont : 100° ; — 111° ; — 114°; — 120°.

porte à 100°, le coefficient de dilatation cubique de fer étant de 0,000036, son accroissement de volume total sera donné par :

$$u = 0{,}001 \times 0{,}000036 \times 100 = 0{,}0000036$$

travail équivalent à 0,04 de kilogrammètre. D'après les expériences faites sur l'élasticité des corps solides, on a pu calculer que pour donner à ce cube de fer l'augmentation de volume indiquée plus haut, sans lui fournir de chaleur, il aurait fallu exercer normalement à chacune de ses faces une traction de plusieurs centaines de mille kilogrammes. (1)

On peut donc dire que la chaleur désagrège les molécules en leur communiquant une énergie au moins égale et contraire à celle qui les tient réunies.

Mais si les corps sur lesquels s'exerce cette action de la chaleur sont soumis à une pression constante, et telle que les molécules ne se puissent pas écarter les unes des autres, le travail interne qui s'effectue cependant doit avoir pour résultat d'entraîner des changements de position dans les molécules (2). Or, c'est ce qui a lieu dans la plupart des dissolutions, car non seulement il n'y a pas de dilatation quand un sel se dissout dans l'eau, mais au contraire il y a le plus souvent contraction. Ainsi, par exemple, à la température de 15° :

	117 cent. cubes 480 Na Cl solide
mélangés à	908 cent. cubes 007 d'eau
qui devraient donner	1,025 cent. cubes 487 de solution n'en
donnent en réalité que	1,000 cent. cubes 000
contraction =	25 cent. cubes 487

(1) Drion et Fernet. — *Traité de Physique; Théorie mécanique de la Chaleur*.

(2) A propos de la structure géométrique des corps on consultera avec intérêt l'ouvrage de M. Gaudin sur l'architecture du monde des atomes.

De même :

	79 cc 026	de Ba Cl cristallisé
mélangés à	944 cc 036	d'eau
qui devarient donner	1,023 cc 262	de solution, n'en
donnent en réalité que	1,000 cc 000	
contraction =	23 cc 262	

Ainsi, dans le premier cas, on observe une contraction de 25 cc 487 et dans le second une de 23 cc 262.

Et il en est de même pour les autres solutions salines. Seule la dissolution de chlorure d'ammonium produit au contraire une dilatation. Ainsi :

	109 cc 468	de Az H^4 Cl
mélangés à	887 cc 199	d'eau
donnent	1,000 cc 000	
au lieu de	996 cc 667 (1)	

On sait aussi, dans le même ordre de phénomènes, que pour un sel contenant de l'eau de cristallisation, le volume du sel plus celui de l'eau solide égalent seulement celui de cette dernière.

Il se passe donc entre les molécules des corps mis en contact des phénomènes mécaniques dont la valeur est considérable, soit qu'ils produisent des accroissements de volume, soit qu'ils donnent lieu à des contractions. M. A. Dupré, dans sa *Théorie mécanique de la Chaleur*, a traité la question d'une manière intéressante ; nous reproduisons ce qui a trait à l'attraction, au contact et au travail de désagrégation totale.

(1) A. Michel et Kraft. — *Ann. de Chimie et de Physique*, tome XLI, page 481.

1° *Attraction au contact.* « Concevons dans un corps une section plane qui le partage en deux parties. Si l'on veut séparer ces deux parties, on devra vaincre une force d'attraction totale qui, rapportée au mètre carré, sera indépendante de l'étendue de la surface de séparation et aussi des dimensions de chaque partie perpendiculairement à cette surface, pourvu qu'elles dépassent le rayon ε de la sphère d'attraction sensible. Soit A cette force que nous nommons *attraction au contact;* pour chaque élément de la surface de séparation, elle est la somme des composantes normales des attractions des molécules situées sur ces droites qui traversent cet élément. Pour démontrer l'égalité numérique de la dérivée $\frac{d\varphi(u,t)}{du}$ du travail interne et de l'attraction au contact A, supposons un accroissement du volume du pendant lequel une distance quelconque prise dans le corps croîtra d'une fraction k de sa valeur, et soient x, y, z les coordonnées d'un point rapporté à trois axes rectangulaires. Considérons un cube très petit ayant pour dimensions initiales δx, δy, δz et évaluons le travail qui accompagne la dilatation du corps supposó homogène. Pendant que δx devient $\delta x\,(1+k)$, le cube surmonte les attractións des molécules situées de part et d'autre et dont la résultante $A_1\,\delta y\,\delta z$ tend vers $A\,\delta y\,\delta z$ à mesure que δx diminue; A_1 est moindre que A qui doit en prendre la place lorsqu'on passe à la limite : cela résulte des définitions. Le travail correspondant à l'accroissement de δx est donc

$$A_1\,\delta y\,\delta z \times k\,\delta x$$

« Pendant l'accroissement de δy, la force est $A_1\,\delta z\,x\delta(1+k)$, et le chemin parcouru $k\delta y$; on a donc pour expression du travail

$$A_1\,\delta x\,\delta y\,\delta z\,k\,(1+k)$$

« Enfin l'accroissement de δz est accompagné d'un travail

$$A_1 \, \delta x \, \delta y \, \delta z \, k \, (1 + k)^2$$

et le travail complet produit par le cube pendant la dilatation a pour valeur

$$A_1 \, \delta x \, \delta y \, \delta z \, (3k + 3k^2 + 3k^3)$$

« Rien ne s'oppose à ce qu'on imagine le volume total u décomposé en cubes égaux à celui dont il vient d'être question, et alors on a pour la somme des travaux analogues

$$A_1 \, u \, (3k + 3k^2 + 3k^3) \text{ ou } A_1 \, du$$

« Cette quantité est plus faible que le travail interne, puisqu'il s'accomplit aussi du travail dans l'intérieur des cubes ; mais l'erreur commise est d'autant moindre que δx est lui-même plus faible, et elle disparaît totalement lorsqu'on passe à la limite ce qui exige qu'on remplace A_1 par A. On a donc, en supprimant le facteur commun du,

$$\frac{d\varphi\,(u, t)}{du} = A$$

et l'on arrive à ce théorème :

« *La dérivée partielle du travail mécanique interne prise par rapport au volume égale l'attraction par mètre carré qu'exercent l'une sur l'autre les deux parties du corps situées des deux côtés d'une section plane.* »

« Quand il s'agit des solides et des liquides, on a :

(1) $$A = 10{,}333 \, (274 + t) \frac{\alpha'}{\beta'}$$

« Quand t est nul ou négligable en présence de 274, comme cela arrive aux températures ordinaires, il vient :

(2) $$A = 10,333 + 274,4 \frac{\alpha'}{\beta'}$$

« Si un corps a pour densité par rapport à l'eau $\Delta = 5$, on peut concevoir chaque cinquième de ses molécules distribué uniformément dans l'espace que le corps occupe et nommer a l'attraction au contact due à l'un de ces cinquièmes seulement ; alors A vaudra évidemment 25 fois a et, en général, on aura la relation

(3) $$A = a\Delta^2$$

« Il résulte des deux formules (1) et (2) que, dans les solides et les liquides, *le quotient obtenu en divisant le coefficient de dilatation à pression constante par le coefficient de compressibilité est proportionnel au carré de la densité et en raison inverse du binôme de dilatation.* »

« La valeur de β est une inconnue pour la plupart des corps ; remplaçons dans la formule (2) cette quantité par son expression au moyen du coefficient d'élasticité Q et substituons en même temps pour A la valeur (3) ; il vient, en rapportant désormais les attractions au contact au millimètre carré :

(4) $$a = \frac{274,4\alpha' Q}{1,000,000 k\Delta^2}$$

D'applications faites à plusieurs métaux tels que le fer, le palladium, le cuivre, l'or, le platine et en supposant que les autres métaux non expérimentés se comportent de même, M. Dupré arrive à cette loi :

« *Les attractions au contact des corps simples ramenées à l'unité de densité sont en raison inverse des carrés de leurs*

équivalents chimiques, ou, ce qui équivaut, le produit de l'attraction au contact d'un corps simple ramenée à l'unité de poids spécifique par le carré de son équivalent est une quantité constante. »

2° *Travail de désagrégation totale.* — Soit u le volume d'un kilogramme d'un corps quelconque à la température t maintenue constante et sous la pression p. Supposons, pour fixer les idées, que le corps ait la forme cubique et partageons-le au moyen de plans parallèles en n tranches d'épaisseur très petite, δx et de base s ; on a alors

$$u = ns\delta x \tag{5}$$

« Lorsqu'on veut séparer l'une de l'autre deux parties du cube dont l'épaisseur surpasse la distance ε au delà de laquelle les attractions cessent d'être sensibles, il faut vaincre d'abord l'attraction au contact sA ; mais la résistance à surmonter décroît très vite à mesure que les deux tranches s'éloignent parallèlement l'une de l'autre; nommons-la sy lorsqu'elles sont séparées par une distance de $x < \varepsilon$. A la distance $x + \delta x$, elle sera $sy + s\delta y$, et si on suppose fixe la première partie du cube, il suffit évidemment de soustraire ces deux quantités l'une de l'autre pour avoir l'attraction de cette partie fixe, d'épaisseur plus grande que ε, sur la couche d'épaisseur δx comprise entre les distances x et $x + \delta x$; cela donne

$$-s\delta y.$$

« Pendant un éloignement δx, cette tranche est attirée de moins en moins ; par conséquent le travail dépensé est inféférieur à

$$-s\delta x\ \delta y$$

« La séparation complète exige un travail moindre que

$$-s\delta x \int_{A}^{0} \delta y = sA\delta x.$$

« Si pendant le parcours δx, on a attribué au contraire à la force la valeur qu'elle possède à la fin, on obtient un résultat trop faible; ainsi le travail nécessaire pour séparer une tranche surpasse

$$s\,(A + \delta A)\,\delta x.$$

« Pour isoler les n, tranches dont le corps entier se compose, on voit en tenant compte de la formule (5), qu'il faut un travail compris entre

$$An \text{ et } (A + \delta A)\, n.$$

« Si l'on fait décroître δx de plus en plus, δA devient négligeable, et il reste pour valeur

$$An.$$

« Il est évidemment permis de ne pas tenir compte de ce que les parties voisines de la surface ont d'incomplet, de ce qu'on effectue réellement $n - 1$ séparations et non n; enfin de ce que la surface primitive peut différer de celle d'un cube : tout cela est négligeable.

« Le partage ultérieur d'une tranche en filets n'exige qu'un travail infiniment petit du premier ordre et le partage des filets en cubes n'occasionne même plus qu'une dépense de travail infiniment petite du second ordre; en d'autres termes, dans une tranche d'épaisseur infiniment petite, la ténacité ou l'attraction au contact a disparu. Ainsi on arrive à ce nouveau théorème :

« *Le travail de désagrégation totale d'un kilogramme d'un*

corps quelconque égale le produit de l'attraction au contact par le volume, ou, ce qui équivaut, le travail de désagrégation totale de l'unité de volume égale l'attraction au contact. »

Mais quelque petits que nous apparaissent les atomes, quelque minimes que soient leurs forces individuelles, il existe une forme infiniment plus divisée de la matière, c'est ce qu'on a dans ces derniers temps nommé la *matière radiante*. Ce n'est pas une simple hypothèse, car M. Crookes lui fait produire un travail visible au moyen du radiomètre (1). Mais il n'y a pas lieu d'insister ici sur ce sujet.

Enfin pour finir cette histoire de la matière, il nous reste à indiquer sa constitution chimique. On sait que la chimie compte actuellement soixante-cinq éléments, dits *corps simples*. On les a ainsi nommés parce que dans les conditions ordinaires d'expérimentation, on n'a jamais pu les dédoubler en d'autres éléments. Mais si l'on examine les relations qui existent entre les différents corps simples, on est frappé des caractères étroits qui relient les corps d'une même famille. Il existe entre l'accroissement des poids atomiques une progression remarquable ; ainsi, pour n'en donner qu'un exemple, dans la famille des métaux alcalins, on a :

7	$= 7$	lithium.
$7 + 16$	$= 23$	sodium.
$7 + 5 \times 16$	$= 87$	rubidium.
$7 + 2 \times 16$	$= 39$	potassium.
$7 + 8 \times 16$	$= 135$	césium.

De plus il est à remarquer que les points de fusion et d'ébullition s'élèvent avec les poids atomiques, et que sou-

(1) On pourra lire à ce sujet la conférence faite par M. W. Crookes aux lectures du vendredi soir de la Société Royale de la Grande-Bretagne. Cette conférence a été insérée dans le numéro du 22 juillet 1876 de la *Revue scientifique*.

vent aussi la densité augmente proportionnellement. Ces considérations donnent une certaine valeur à l'antique hypothèse de l'unité de la matière. En se basant sur des considérations spectroscopiques très intéressantes, M. Lockyer émet l'hypothèse d'une matière unique plus ou moins polymérisée, ou la combinaison de semblables polymères avec une autre espèce de matière.

Il ne faut pas oublier que c'est par suite de considérations appuyées sur des recherches spectroscopiques que M. Lecoq de Boisbaudron découvrait le gallium alors que M. Mendelejeff avait déjà, par des considérations d'un tout autre ordre, déterminé son poids atomique et jusqu'à sa densité.

Nous n'avons pas à nous étendre sur cette partie qui sortirait trop de notre sujet, nous contentant d'indiquer les principaux travaux qu'on pourrait consulter là-dessus (1).

(1) *Spectres lumineux*, par M. Lecoq de Boisbaudran. Paris 1874. = Lecoq de Boisbaudran : *Comptes rendus de l'Academie des sciences*, 1871. = Dumas : *Les Equivalents des corps simples*; *Annales de physique et de chimie* (3), tome LV, page 209. = Pettenkofer : *Anzeichen der Baïrischen Acad. der Wissench*, 1850. = Kremer : *Poggen. Ann.* t. XCIX, t. C, t. CI, t. CXX. = Odling : *Philosoph. mag.* (4), t. XIII. = Gladstone : *Philosoph. mag.* (4), t. V. = Lothar Meyer : *Die modernen théorien der Chimie.* = Mendelejeff : *Jour. de la Soc chim. russe*, t. I; *Bull. Acad. Pétersburg*, t. VIII; *Ann. des Chem. und Pharm.*, 1871, t. VIII.

CHAPITRE II.

Dissolution

On dit qu'un corps se dissout dans un autre lorsque les deux corps étant mis en contact, l'un des deux se désagrège sous l'influence du second, et répartit uniformément ses molécules dans la masse de ce dernier. Pour préciser, on peut diviser ce phénomène en deux temps : dans le premier, le corps se désagrège, c'est la dissolution proprement dite ; dans le second, il se répartit dans la masse la dissolvant, c'est ce qu'on nomme la diffusion.

La plupart du temps, quand un corps se dissout, il doit au préalable subir une modification chimique qui l'approprie a la nature du dissolvant et qui en permet la dissolution. C'est ainsi, par exemple, que lorsqu'on projette dans l'eau un morceau de baryte anhydre, il commence par s'assimiler les éléments de l'eau avant de se dissoudre ; il en est de même pour un très grand nombre de corps tels que l'anhydride phosphorique, l'anhydride sulfurique, le chlorure de calcium fondu, etc.

Dans d'autres cas, au contraire, comme lorsqu'on dissout du sucre ou de la gomme dans l'eau, il ne semble pas s'exercer d'action chimique (1), et il ne se produit qu'une série d'attractions entre les molécules du sucre et celles de l'eau, at-

(1) Nous verrons au Chapitre III que, s'il existe des cas de solution simple, ils doivent être fort rares et probablement même n'y en a-t-il pas.

tractions qui ont pour résultat la désagrégation du morceau de sucre et une disparition de chaleur équivalente au travail exigé par cette désagrégation. Il en serait de même pour un gaz tel que l'ammoniaque ; mais ici les molécules du gaz perdant de leur force vive pour passer à l'état liquide, le sens du phénomène thermique sera évidemment de signe contraire.

La première condition, pour qu'une dissolution s'effectue, semble être que le corps soit mouillé par son dissolvant. Cela s'explique par ce fait que, les attractions au contact ne s'effectuant qu'à une distance très petite dans le cas où le corps n'est pas mouillé, il subsiste entre le corps et les molécules du dissolvant une couche d'air ou de vapeurs infiniment plus grande que le rayon d'attraction. Le phénomène est donc impossible. Au contraire, la désagrégation s'effectue quand le contact étant intime, les molécules des deux corps entrent réciproquement dans leur sphère d'attraction et d'affinité quand cette dernière force intervient, ce qui est, il est vrai, le cas le plus fréquent. Il faut de plus que le dissolvant possède une chaleur latente, une énergie potentielle, suffisante pour effectuer le travail de désagrégation.

On connaît le vieil adage : « *Le semblable dissout son semblable.* » Aphorisme qu'il ne faut certes pas prendre à la lettre, mais que l'expérience confirme dans bien des cas. C'est ainsi que l'eau dissoudra les corps hydro-carbonés, tels que le sucre, que le sulfure de carbone dissoudra les corps riches en carbone. M. Prunier a, en effet, dissout au moyen de ce véhicule des carburés contenant 98/100es de carbone ; de même l'acide sulfurique dissoudra les sulfates, l'acide chlorhydrique les chlorures, l'acide carbonique les carbonates, etc. Il est vrai que dans ces derniers cas le phénomène se complique de réactions diverses qu'on examinera plus loin.

Le travail absorbé par une dissolution est énorme, ainsi

qu'on peut s'en convaincre en regardant le tableau ci-dessous; ce tableau indique les chaleurs de dissolution des corps les plus usuels (1). Nous avons cru devoir mettre à côté de la valeur en caloris celle en kilogrammètres, qui fait peut-être mieux ressortir la valeur du travail effectué :

$SrHo^2, 9HO + 600\ H^2O^2$,	absorbe	7^cal,5	soit	3188^kil.
$KCl + 200\ H^2O^2$ à 15° ..	—	4 ,2	—	1785 »
$NaCl + 200\ H^2O^2$ à 15°..	—	1 ,1	—	467 »
$AzH^4Cl + 200\ H^2O^2$.....	—	4 ,0	—	1700 »
$BaCl, 2HO + 200\ H^2O^2$...	—	2 ,6	—	1105 »
$CaCl, 6HO + 200\ H^2O^2$...	—	1 ,3	—	552 »

Si, au contraire, le corps, avant de se dissoudre, se combine à l'eau, la chaleur dégagée par la combinaison compense et au delà la perte de force vive du liquide et il y a élévation de température :

$KHO^2 + 200\ H^4O^2$ à 11°.	dégage	12^cal,46		soit 5295^kil.
$SO^3 + 200\ H^2O^2$	—	18 ,65	à 20°	— 7926 »
$AzO^5 + 200\ H^2O^2$	—	8 ,34	à 10°	— 3544 »
$BaCl + 200\ H^2O^2$.....	—	0 ,8		— 340 »
$CaCl + 200\ H^2O^2$.....	—	9 ,4		— 3995 »

Il est à noter que lorsque deux liquides se dissolvent réciproquement, il y a presque toujours dégagement de chaleur.

Ainsi, on a (2) :

Alcool méthylique.	$C^2H^4O^2 = 32^{gr}$	dégage	2^cal0	soit	850^kil.
Alcool éthylique .	$C^4H^6O^2 = 46$	—	2 54	—	102 »
Glycérine	$C^6H^8O^6 = 92$	—	1 51	—	642 »
Acétone.	$C^6H^6O^2 = 58$	—	2 51	—	1067 »

(1) Ces données calorimétriques sont empruntées à la *Mécanique chimique* de M. Berthelot, t. I, pages 525, 515, 511.

(2) Réaction des composés organiques sur 100 à 200 fois leur poids d'eau vers 13 degrés.

Quant à la dissolution des gaz, il est évident, *à priori*, qu'elle doit produire une élévation de température, puisqu'elle s'accompagne d'une perte de force vive de la part des molécules gazeuses.

Par exemple (1) :

Chlore.	Cl	dégage	3^{cal}	soit	1725^{kil}.	
Acide chlorhydrique	HCl	—	8 3	—	3527	»
Acide sulfhydrique	H^2S^2	—	4 75	—	2019	»
Ammoniaque. . .	AzH^3	—	8 8	—	3740	»
Acide sulfureux .	$2(SO^2)$	—	7 7	—	3272	»
Acide carbonique.	$2(CO^2)$	—	5 6	—	2380	»

La dissolution des gaz dans le charbon donne également lieu à un dégagement de chaleur, mais il est remarquable que le dégagement est notablement supérieur à celui de la liquéfaction de ces gaz. De plus, il est d'autant plus considérable que le charbon employé est plus dense.

Mais la valeur du phénomène thermique qui accompagne les dissolutions est loin d'être constante. Ainsi, M. Berthelot, en diluant de plus en plus les liqueurs, a produit successivement la disparition du phénomène thermique, puis son renversement. De même, en dissolvant un sel dans beaucoup d'eau à des températures croissantes, le phénomène se renverse aussi.

En général, l'élévation de température favorise la solubilité des corps mis en solution. Dans les cas les plus rares, ceux où il n'y a pas action chimique entre le dissolvant et le corps dissous, la solubilité croît assez régulièrement avec la température. Il en est tout autrement si le sel contracte avec son dissolvant des combinaisons dont l'équilibre varie avec la

(1) Le volume du gaz dissout est de $22^{lit},3$ $(1 + \alpha t)$ à 760^{mm} et à 15° dans 100 à 200 H^2O .

température. Ce fait est très frappant dans le sulfate de soude, dont la solubilité croît rapidement jusqu'à 33° pour décroître au-dessus de cette température. Au contraire, chez le chlorure de baryum, par exemple, la solubilité augmente régulièrement avec la température.

Il est à noter que le chlorure de sodium a une solubilité presque constante, et enfin quelques sels tels que le citrate de calcium, par exemple, sont au contraire plus solubles à froid qu'à chaud.

Un fait remarquable mis en lumière par MM. Berthelot et Jungfleisch (1) consiste en ce que, lorsqu'un corps est mis simultanément en contact avec deux dissolvants, jamais il ne se dissout complètement dans un seul à l'exclusion de l'autre, même s'il est complètement soluble dans chacun de ces dissolvants pris isolément, mais il se dissoudra à la fois dans l'un et l'autre des dissolvants suivant des quantités qui seront entre elles dans un rapport constant, rapport auquel ces deux savants ont donné le nom de *coefficient de partage*. Ce coefficient varie avec la température et la concentration, mais est indépendant des volumes relatifs des deux dissolvants.

On doit rattacher à l'influence de la température sur les dissolutions le phénomène singulier auquel on a donné le nom de *sursaturation*. On dit qu'une dissolution est sursaturée, l'orsqu'elle est dans un état d'équilibre tel que, pour une température donnée, elle contient une quantité de matière dissoute supérieure à celle que l'on dissout dans les conditions ordinaires. Cette question a été principalement étudiée par MM. Violette et Gernez et M. Charles Tomlinson (2). M. Lecoq de Boisbaudran a également étudié cette

(1) Berthelot et Jungfleisch, *Bulletin de la Soc. Chim,* t. XIII p. 303.

(2) *Sursaturation des solutions gazeuses, des solutions de vapeurs, des solutions salines* par M. Charles Tomlinson, traduit par l'abbé Moigno.

question surtout au point de vue de la cristallisation des solutions sursaturées.

Ce phénomène de la sursaturation resta longtemps entouré de mystère. Gay-Lussac en 1819 le rapportait à l'inertie des molécules salines et montrait que le phénomène était commun à d'autres corps. Odgen en 1832 désignait déjà vingt et un corps capables de donner des solutions sursaturées.

C'est surtout dans les sels hydratés les plus riches en eau de cristallisation, que la sursaturation se manifeste au plus haut degré. On a fort discuté la question de savoir si les sels anhydres se prêtaient ou non à la sursaturation. M. A. Coppet prétend avoir obtenu des solutions sursaturées de chlorure de sodium; d'après d'autres observations, il en serait de même pour le bichromate de potasse. Le plus sûr moyen de faire cristalliser une solution sursaturée consiste à y introduire un cristal, même infiniment petit, du corps dissous, ou d'un sel isomorphe; aussitôt l'équilibre se rompt et le liquide se prend en masse en abandonnant une quantité de chaleur proportionnelle à l'énergie latente du sel dissous. M. Jungfleisch a tiré un parti remarquable des solutions sursaturées ou, pour mieux dire, de la propriété que possède un corps isomorphe de faire cristalliser le sel en dissolution; en évaporant simplement une dissolution saturée de tartrates droit et gauche de sodium et d'ammonium en présence d'un cristal droit et d'un cristal gauche, chacun de ces cristaux a fait déposer sur lui le sel correspondant.

Quant à la sursaturation des liquides par les vapeurs, M. Tomlinson admet que, par exemple, si un liquide est arrivé à son point d'ébullition ou près de ce point, il est, à ce moment, sursaturé de sa propre vapeur.

Un fait qui se peut rapporter à la sursaturation est le suivant : si à une solution saturée d'un sel A, on ajoute un sel B, ce dernier étant dissous la liqueur sera susceptible de redis-

soudre une nouvelle quantité du sel A. Le phénomène qui, au premier abord, paraît singulier, s'explique aisément si l'on songe au double échange qui se forme dans le sein de la liqueur entre les éléments des deux sels.

La dissolution amène des modifications dans les états physiques du dissolvant et des corps dissous ; c'est ainsi que la couleur, la densité, le point d'ébullition, la chaleur spécifique le pouvoir rotatoire, peuvent se trouver plus ou moins modifiés.

On sait que le sulfate de cuire anhydre est incolore, mais qu'en présence de l'eau il devient bleu. De même les sels de cobalt, bleus à l'état anhydre, sont roses dans leurs solutions. L'influence de la dilution est même sensible sur certains sels : tel est le chlorure de cuivre dont la solution passe du vert au bleu à mesure qu'on l'étend d'eau.

Comme nous l'avons déjà dit plus haut, la dissolution s'effectue presque toujours avec une contraction de volume ; il en résulte, qu'à volume égal, une solution pèse davantage que l'eau pure et, cela, d'autant plus qu'elle sera plus concentrée. C'est sur ce fait qu'on a basé la construction des *pèse-sels* instruments fort utiles, à condition de ne les employer que dans les solutions du sel qui a servi à les graduer eux-mêmes.

La présence d'un sel en dissolution exerce une influence sensible sur le point d'ébullition du liquide qui le tient dissous. Il l'élève d'autant plus qu'il est en plus grande proportion. C'est une propriété qu'on met chaque jour en usage dans les laboratoires pour obtenir les températures constantes et plus élevées que 100°. Legrand a indiqué les points d'ébullition suivants fournis par des solutions saturées :

NOMS DES SELS	Point d'ebullition	Poids des sels dissous dans 100 parties d'eau
Carbonate de sodium	104° 6	48,5
Carbonate de potassium.	135°	205,0
Chlorure de calcium.	179° 5	325,0
Acétate de sodium.	124° 3	209,0
Chlorure de sodium	108° 4	41,2
Chlorhydrate d'ammoniaque	114° 2	88,9

On sait aussi que la présence d'un sel dans un liquide en diminue la tension de vapeur. Si, par exemple, on introduit dans un tube barométrique contenant la vapeur d'eau, un cristal d'un sel de soude, dès que ce dernier arrivera en haut du mercure et ira en contact avec la vapeur d'eau, pourvu qu'il ne soit pas lui-même en état d'en fournir, on verra aussitôt la colonne mercurielle remonter, preuve évidente que la force élastique de la vapeur a diminué dans une proportion qui peut être aisément mesurée par la course même du mercure dans le tube. Wüllner, en expérimentant des solutions contenant 10, 20, 30, 40 p. 100 de sel de Glauber et à des températures qui varient de 10° à 100°, a constaté que la tension de la vapeur d'eau diminue proportionnellement à la quantité de *sel sec* contenu dans la solution. Il remarque, en outre, que lorsqu'on atteint le point de solubilité *maxima* du sel mis en expérience, ce dernier ne subit aucun changement moléculaire, car ce changement serait indiqué par la courbe qui représente la tension de vapeur de la solution. Il conclut que pour les sels qu'il a expérimentés : l'action des sels efflorescents est fonction du sel sec et que pour les sels déliquescents elle est fonction du sel hydraté (1).

(1) *Poggend. Ann.* t. CIII p. 520; t. CX, p. 64.

D'après Wüllner (1) chaque unité de poids d'un sel dissous dans 100 p. d'eau amène dans la tension de la vapeur d'eau f la diminution δ :

$\delta = 0{,}00601\ f$ pour le chlorure de sodium,
$\delta = 0{,}00256\ f$ pour le sulfate de sodium (2),
$\delta = 0{,}00388\ f - 0{,}00000190\ f^2$ pour le sulfate de potassium,
$\delta = 0{,}00196 f + 0{,}00000108\ f^2$ pour le nitrate de potassium.

Quant à la température de la vapeur émise par une dissolution saline, elle est toujours supérieure à 100° mais n'atteint pas celle de la solution qui la fournit.

En ce qui concerne les chaleurs spécifiques, M. Marignac a constaté que la chaleur spécifique du mélange de deux liquides peut être égale à la somme des composants ; il en est ainsi pour le brôme et le sulfure de carbone. D'après M. Schüller, ce serait également le cas des solutions de chloroforme avec le sulfure de carbone ou la benzine. Mais pour une solution saline, la chaleur spécifique décroît à mesure que la dilution augmente et peut devenir inférieure à la somme des composants. Elle est supérieure, au contraire, dans le cas d'une solution d'alcool dans l'eau, la benzine ou le sulfure de carbone.

Le pouvoir rotatoire peut ne pas être altéré dans les dissolutions. C'est sur la constance du coefficient α que Biot a constatée dans les solutions de sucre qu'ont été basées les formules

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l\ d} \times \frac{p}{\pi} \quad \text{et} \quad [\alpha] = \frac{a\ v}{l\ \pi}$$

employées dans la saccharimétrie.

(1) Wüllner, *Ann. de Chim. et de Phys.* (3) t. LIII p. 499 ; t. LVI, p. 250.
(2) L'auteur fait observer qu'il n'y a pas de changement à + 33°.

Mais la valeur de α n'est généralement pas constante et peut augmenter ou diminuer. Ainsi, l'acide tartrique amorphe est dextrogyre jusque dans les rayons E, au delà il devient lévogyre. Si l'on dilue la solution, cette anomalie diminue. Une solution contenant 50 0/0 d'acide est dextrogyre pour toutes les couleurs, mais le pouvoir rotatoire va en augmentant jusqu'en E et diminue au delà. L'acide malique subit des variations de ce genre. Ainsi une solution aqueuse étendue d'acide malique ordinaire est lévogyre; mais à mesure que la concentration augmente, le pouvoir rotatoire diminue. Il devient *nul* quand il y a 34/100es d'acide en dissolution et devient dextrogyre pour les proportions supérieures. M. Schneider donne la formule suivante pour le pouvoir rotatoire des solutions dont la concentration varie de 8 à 70/100.

$$[\alpha] D = 5^{\circ},891 + 0^{\circ},08959 . q$$

q = les quantités centésimales d'eau.

Le malate neutre de sodium présente le même phénomène; la rotation devient nulle pour 47,43/100 de sel. La nature du dissolvant peut modifier aussi le pouvoir rotatoire. La cinchonine, par exemple, a un pouvoir rotatoire de 212° en solution chloroformique et de 228° en solution alcoolique.

L'ascension des solutions dans les tubes capillaires n'est jamais plus grande pour les solutions que pour l'eau pure, sauf dans le cas du chlorure de lithium et du chlorure d'ammonium. M. Salet fait remarquer à ce sujet que ces dernières solutions seules ont un pouvoir réfringent supérieur à celui de l'eau. Nous avons déjà vu dans le chapitre premier que la solution de chlorure d'ammonium faisait également exception aux autres par rapport au volume qu'occupe la somme de ses composants.

M. Baliginski a déterminé la *constante de capillarité* d'un

sel en multipliant la hauteur à laquelle une solution saline s'élève dans un tube donné par la densité de cette solution à la même température. Cette constante C augmente proportionnellement à la quantité de sel dissous dans 100 parties du liquide p. En posant la constante de capillarité de l'eau = 100, il donne cette formule

$$C = 100 \times (1 + K\,p)$$

K étant égal à 0,1628 pour le salpêtre, à 0,3995 pour le chlorhydrate d'ammoniaque..., etc. (1)

(1) *Ann. de chim. et de physique* (4) t. XV, p. 505.

CHAPITRE III.

Phénomènes chimiques de la dissolution

Nous venons de voir que l'acte de la dissolution amenait de notables changements dans la nature du corps dissous au seul point de vue de ses propriétés physiques. Dans la plupart des cas, sinon dans tous, les modifications physiques. s'accompagnent d'équilibres chimiques de notable importance.

La distinction qu'on veut établir entre les mots *solution* et *dissolution* paraît inutile si on la base sur ce fait que la solution ne s'accompagne pas de modifications chimiques. Ainsi, la solution de sucre dans l'eau qui est citée généralement comme exemple de solution simple ne devrait subir aucune altération dans l'eau. Il n'en est pas ainsi; car d'après M. Raoult une solution purement aqueuse de sucre conservée en tube scellé à l'abri de l'air s'altère bientôt à la lumière, le sucre passant peu à peu à l'état de glucose (1).

Ce fait a été contesté par M. Kreusler qui prétend n'avoir observé cette altération que lorsque l'air n'avait pas été complètement expulsé (2). Mais comme, d'autre part, M. Maumené (3) a constaté qu'au bout de longtemps une solution de sucre perdait son pouvoir rotatoire, que ce fait

(1) E. M. Raoult, *Ann. de chim. et de phys.* (4), t. XXIII p. 291.

(2) *Deutsch chem. Gesells*, t. VIII, p. 93.

(3) *Comptes rendus*, t. XXXIX, p. 914.

a été également constaté par M. L. Clasen (1), on peut dire, non sans quelque raison, que l'eau n'est pas sans action sur le sucre et que par conséquent la solution n'est pas simple.

M. Berthelot a longuement étudié les modifications éprouvées par les sels suivant qu'ils sont à bases et acides forts ou faibles ainsi que les équilibres qu'ils peuvent former; il donne aussi des recherches intéressantes à propos de la dissolution des gaz. Nous allons brièvement résumer ses conclusions.

I. — Les gaz très peu solubles tels que l'azote, l'hydrogène, l'oxygène ne semblent pas former de combinaisons avec l'eau. Ils ne contractent avec cette dernière qu'une liaison peu solide et que la moindre élévation de température suffit à détruire.

Mais dans presque tous les cas connus, la chaleur de dissolution d'un gaz dépasse sa chaleur de liquéfaction et cette différence doit vraisemblablement être attribuée à une combinaison plus ou moins énergique du gaz et du liquide. M. Berthelot a d'ailleurs constaté que l'écart des deux nombres représente précisément la chaleur qui serait dégagée par la réaction de l'eau sur le liquide résultant de la condensation du gaz.

Les combinaisons que forment les gaz avec l'eau ont une stabilité fort variable. L'ammoniaque perdra tout son gaz dans le vide, et cependant la solution contient un hydrate défini et répondant à la formule $Az H^3 + H^2 O$.

Au contraire, les gaz acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique donnent des solutions de richesse variable, mais qui arrivées à une certaine limite restent stables. D'après

(1) *Journal für prakt. chem.* t. CIII, p. 449; *Bullet. de la Soc. Chim.*, . X, p. 506 (1868).

MM. Roscoë et Dittmar (1) pour une pression variant de $0^m 05$ à $2^m 50$ la composition du mélange invariable qui distille à une température fixe sous une pression donnée varie seulement entre :

$$HCl + 6,7\ H^2O \quad \text{et} \quad HCl + 9,3\ H^2O$$

Pour l'acide bromhydrique (2) les limites varient entre :

$$H\ Br + 4\ H^2O \quad \text{et} \quad H\ Br + 5\ H^2O$$

et pour l'acide iodhydrique, entre

$$H\ I + 4,7\ H^2O \quad \text{et} \quad H\ I + 5,5\ H^2O$$

Pour les dissolutions plus concentrées de ces gaz, la stabilité diminue et ils tendent continuellement à laisser diffuser leur gaz dans l'air. C'est ce qui fait que les dissolutions concentrées de ces trois acides fument toujours. Il en résulte que ces dissolutions concentrées renferment, outre les combinaisons définies du gaz et de l'eau, des hydrates à l'état de dissociation et même de l'acide anhydre.

II. — Les acides sulfurique et azotique liquides forment également des hydrates définis lorsqu'on les dissout dans l'eau.

L'acide sulfurique donne les hydrates :

$$S\ O^4\ H^2 + H^2\ O$$
$$S\ O^4\ H^2 + 2\ H^2\ O$$
$$S\ O^4\ H^2 + 3\ H^2\ O$$
$$S\ O^4\ H^2 + 4\ H^2\ O$$

et d'autres plus riches en eau, mais moins bien connus.

(1) *Quarterly Journal of the chimic. Soc.*, t. XII, p. 128 et XIII, p. 156.

(2) Berthelot.

Mais ici, contrairement à ce qui se passe pour les hydracides mentionnés plus haut, ce sont les hydrates les plus riches en eau qui ont la plus grande tendance à la dissociation.

III. — Les dissolutions alcalines prennent aussi des états d'équilibre variables. Elles peuvent renfermer tantôt les sels anhydres, tantôt les sels hydratés. Les solutions alcalines ne renferment pas les alcalis anhydres, ni même leurs monohydrates, mais plusieurs hydrates définis et formés par la combinaison d'une molécule des monohydrates alcalins avec un nombre variable de molécules d'eau. De plus, dans les sels dissous, l'hydrate peut être dissocié dans la solution partie en eau et en sel anhydre, partie en eau et hydrate moins hydraté. Il en résulte un système dont l'équilibre varie avec la température et la quantité d'eau. Plusieurs hydrates peuvent exister ensemble dans la même liqueur, il peut même s'y trouver en même temps du sel anhydre.

On peut d'après M. Berthelot, mesurer approximativement la tension de dissociation des hydrates salins contenus dans une solution par la valeur de la tension de dissociation de l'eau contenue dans les mêmes hydrates cristallisés solides. On remarque alors que les hydrates dont la tension de dissociation est faible à l'état solide, sont également stables à l'état dissous, tandis que ceux qui se dissocient aisément à l'état cristallisé semblent être aussi aisément détruits plus ou moins par l'action de l'eau.

L'eau produit, du reste, des effets de décomposition sur un très grand nombre de sels ainsi qu'on peut le constater au moyen du calorimètre, de sorte qu'ils existent dans les dissolutions à l'état décomposé suivant des proportions variables et sans changement apparent. L'eau, le sel primitif et ses produits de décomposition forment alors un système

d'équilibre variable. Cette décomposition croît, en général, avec la proportion d'eau et doit être attribuée à la formation d'hydrates plus avancés. M. Berthelot désigne sous le nom d'*énergie de désagrégation* (1) l'ensemble des effets qui s'exercent ainsi dans une dissolution. En réalité, dit-il, ce sont des équililibres dans lesquels l'énergie calorifique exécute le travail nécessaire pour opérer la décomposition partielle des combinaisons.

La valeur de ces décompositions est d'ailleurs variable. Ainsi les sels formés de bases et d'acides forts ne sont que très peu ou pas décomposés. Les sels formés d'oxydes métalliques sont très sensiblement décomposés ainsi que les sels ammoniacaux à acides faibles. Quant aux sels ammoniacaux à acides forts, ils ne sont que très peu altérés, environ des deux dix millionièmes du poids total seulement.

D'après Fabre et Valson, les sels doubles éprouveraient la *dissociation cristalline.*

Si deux sels sont en présence dans une même dissolution, il se produit des phénomènes de même ordre et on a constaté que, d'une manière générale, l'action de masse modifie alors, sensiblement et d'une manière progressive, les conditions de l'équilibre.

Guldberg et Waage ont donné une théorie de cet équilibre et des réactions limitées dans la dissolution, théorie que nous reproduisons ici (2).

« Considérons une dissolution renfermant quatre substances solubles A, A_1, B, B_1, et admettons que le système AB_1 se transforme dans le système A_1B d'après l'égalité :

$$(1) \qquad A + B_1 = A_1 + B$$

(1) *Essai de Mécanique Chimique*, t. II, p. 202.

(2) *Journal für Praktisch Chemie*, 1879, t. XIX, p. 79.
Ce passage a été publié dans l'*Encyclopédie chimique*, de M. Frémy.

« Lorsque l'équilibre sera atteint, les masses des quatre corps en présence auront certaines valeurs p, p_1 et q, q_1, que, pour simplifier, nous exprimerons par les nombres d'équivalents auxquels elles correspondent.

« Soit V le volume de la dissolution tout entière.

« Les masses actives seront : $\frac{p}{V}$, $\frac{p_1}{V}$, $\frac{q}{V}$, $\frac{q_1}{V}$.

« La vitesse avec laquelle a lieu la formation de A_1B sera représentée par $k \frac{p}{V} \frac{q_1}{V}$

et la vitesse avec laquelle a lieu la formation de AB_1 sera représentée par $k_1 \frac{p_1}{V} \frac{q}{V}$

« La condition de l'équilibre peut donc s'écrire

$$k \frac{p}{V} \frac{q_1}{V} = k_1 \frac{p_1}{V} \frac{q}{V} \tag{1}$$

ou bien

$$k \frac{p}{q} = k_1 \frac{p_1}{q_1} \tag{3}$$

« Désignons par P, P_1, Q, Q_1, les masses des quatre corps au point de départ : au moment de l'équilibre, il y aura une quantité ξ des corps A et B_1, tranformée.

On aura donc :

$$p = P - \xi \qquad \text{et} \qquad p_1 = P_1 + \xi$$
$$q = Q + \xi \qquad\qquad\quad q_1 = Q_1 - \xi$$

« En introduisant ces valeurs dans l'équation (3), on obtient une équation du second degré par rapport à ξ.

« En la résolvant et en posant pour abréger $\frac{k_1}{k} = \omega$, on obtient

$$(4) \qquad \xi = \frac{\omega(P + Q_1) + P_1 + Q}{2(\omega - 1)} \mp$$

$$\mp \sqrt{\left\{ \frac{\omega(P + Q_1) + P_1 + Q}{2(\omega - 1)} \right\}^2 + \frac{P_1 Q - \omega P Q_1}{\omega - 1}}$$

« Dans cette formule, on prendra le signe ($-$) lorsqu'on aura $\omega > 1$ et le signe ($+$) lorqu'on aura $\omega < 1$. La valeur de ξ sera positive si l'on a $\omega \frac{P}{Q} > \frac{P_1}{Q_1}$. Au contraire, ξ sera négatif si l'on a $\omega \frac{P}{Q} < \frac{P_1}{Q_1}$ c'est-à-dire qu'alors il y aura une quantité ξ des corps A_1 et B changés en A et B_1.

« Si l'on veut étudier le progrès de la réaction avec le temps, il faut introduire la vitesse absolue de la réaction. Désignons par x la quantité de A et B_1, qui, au bout du temps t, est transformé en A_1 et B. La quantité transformée dans le temps infiniment petit dt sera égale à dx et la vitesse est ainsi $\frac{dx}{dt}$. Mais au bout du temps t les masses actives en présence sont :

$$\frac{P - x}{V}, \quad \frac{P_1 + x}{V}, \quad \frac{Q + x}{V} \quad \text{et} \quad \frac{Q_1 - x}{V}$$

comme la vitesse absolue est la différence entre la vitesse des deux réactions contraires, on a:

$$(5) \qquad \frac{dx}{dt} = k \frac{P - x}{V} \frac{Q_1 - x}{V} - k_1 \frac{P_1 + x}{V} \frac{Q - x}{V}$$

$$= \frac{k_1}{V^2} \Big[\omega (P - x)(Q_1 - x) - (P_1 + x)(Q + x) \Big].$$

« Si l'on fait dans cette équation $x = \xi$, la vitesse devient nulle et l'on retombe sur l'équation de l'équilibre.

« En posant pour abréger :

$$h = \frac{\omega (P + Q_1) + P_1 + Q}{\omega - 1} - \xi$$

l'équation (5) après les réductions nécessaires prend la forme

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{V^2} (\omega - 1) (\xi - x) (h - x)$$

« Par intégration, cette équation donne

$$L \left(\frac{\xi}{\xi - x} \frac{h - x}{h} \right) = \frac{k_1}{V^2} (\omega - 1) (h - \xi) t,$$

ou en passant des logarithmes naturels aux logarithmes ordinaires

$$\log \left(\frac{\xi}{\xi - x} \frac{h - x}{h} \right) = 0{,}434 \frac{k_1}{V^2} (\omega - 1) (h - \xi) t.$$

CHAPITRE IV

Solubilité des chlorures d'argent, de protomercure et de plomb dans l'acide chlorhydrique.

Nous venons d'étudier dans le chapitre précédent l'ensemble des phénomènes chimiques qui accompagnent les dissolutions. Il y a un cas particulier de cet ensemble qui mérite d'être signalé ; c'est celui dans lequel un sel se dissout dans un de ses éléments constituants, par exemple un chlorure dans l'acide chlorhydrique, un sulfate dans l'acide sulfurique, etc. Cette question a été étudiée avec quelques détails en collaboration par M. Ruyssen et l'auteur du présent travail. Les faits principaux qui en ressortent ont été publiés dans les Comptes rendus de l'Académie des sciences et le Bulletin de la Société chimique de Paris (1). Nous allons reproduire ici cette étude en y ajoutant plusieurs résultats non encore publiés ; l'ensemble du travail est malheureusement trop incomplet pour en pouvoir tirer des déductions précises ; on

(1) *Sur la solubilité du chlorure d'argent dans l'acide chlorhydrique en présence de l'eau ou des chlorures métalliques peu solubles,* par MM. F. Ruyssen et Eug. Varenne. Comptes rendus de l'Académie des sciences, 7 mars 1881.

Sur la solubilité du chlorure mercureux dans l'acide chlorhydrique, par MM. F. Ruyssen et Eug. Varenne. Comptes rendus, 16 mai 1881.

Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique sur la dissolution du chlorure d'argent, par MM. F. Ruyssen et Eug. Varenne. Comptes rendus, 20 juin 1881.

Solubilité du chlorure d'argent dans l'acide chlorhydrique, par MM. F. Ruyssen et Eug. Varenne. Bull. de la Soc. chim. Tome XXXVI, p. 5 (5 juillet 1881).

pourra juger cependant que tel qu'il est, il peut fournir déjà quelques indications et confirmer d'ailleurs en tous points les travaux de M. Berthelot sur les équilibres des dissolutions en même temps que ceux de M. Ditte sur la formation des chlorhydrates de chlorures.

Solubilité du chlorure d'argent.

Nous avons étudié :

1° La solubilité du chlorure d'argent dans de l'acide chlorhydrique très concentré avec une liqueur d'argent d'un titre donné et prise pour type ;

2° Les variations de cette solubilité dans des dilutions croissantes de l'acide;

3° Les variations en présence d'un même acide avec des dilutions croissantes et décroissantes de sel argentique;

4° L'influence d'un sel étranger pris aussi à divers degrés de dilution.

L'acide que nous avons pris pour type était de l'acide fumant contenant $0^{gr},5368$ d'acide anhydre par centimètre cube. La solution argentique contenait $3^{gr},9728$ d'azotate d'argent par litre, soit $0^{gr},0026$ d'argent, soit $0^{gr},00343$ de chlorure d'argent par centimètre cube. On opérait en prenant 1, 2, 3, 4,.... *n* centimètres cubes de liqueur d'argent et on versait de l'acide chlorhydrique jusqu'à dissolution complète. La seule difficulté de ce genre d'opérations consiste à bien saisir le moment où la dissolution est effectuée sans le dépasser; pour cela on examinait le tube contenant la dissolution comparativement avec un autre tube scellé contenant l'acide chlorhydrique pur et on regardait simultanément les deux tubes par transparence, puis par réflexion.

En présence de volumes régulièrement croissants de la solution argentique, les expériences ont donné les résultats consignés au tableau suivant :

CENTIMÈTRES CUBES de solution argentique	CENTIMÈTRES CUBES d'HCl à 44 % employés pour amener dissolution parfaite	POIDS en argent représenté par la solution	POIDS en chlorure	POIDS HCl anhydre	RAPPORT des deux derniers poids	RAPPORT des volumes de la solution à ceux d'HCl à 44 %	Proportion d'eau additionnelle introduite dans le mélange par la solution
1er	1cc,5	0 gr.0025247	0 gr.00345	0 gr.6952	201	1/1.3	43 %
2	3 ,0	0 0050494	0 00690	1 6104	233	2/3	40 %
3	5 ,2	0 0075741	0 01035	2 7913	269	3/5.2	36 %
4	6 ,6	0 0100988	0 01380	3 5428	258	4/6.6	37 %
6	9 ,6	0 0151482	0 02070	5 1532	248	6/9.5	37 %
8	13 ,8	0 0209760	0 02740	7 4052	276	8/13.8	36 %
10	16 ,2	0 0252470	0 03450	8 5888	248	10/16.2	38 %
					Moyenne 244		

L'examen de ce tableau établit en premier lieu que, pour des volumes croissants d'une même solution argentique, la solubilité demeure à peu près constante et pour une liqueur au 4/1000e, peut être évaluée en moyenne à 1 de chlorure pour 244 d'acide anhydre, le tout en poids.

Le petit volume de la solution mise en jeu paraît avoir une influence particulièrement favorable à la dissolution. En effet, chaque affusion de solution argentique amènera avec elle un centimètre cube d'eau. Comme le nombre des centimètres cubes d'acide nécessaire pour produire la liquéfaction croîtra généralement plus vite que celui des centimètres cubes de solution, si l'on désigne par n les centimètres cubes de solution, par n' ceux de l'acide, la proportion d'eau introduite dans le mélange par la solution et qui peut être représentée par la

fraction $\frac{n}{n+n'}$, ira en diminuant puisque le dénominateur augmentera.

On peut voir par le tableau précédent que de 43 0/0 elle descend à une moyenne de 36 0/0 à laquelle elle se maintient sensiblement. De plus, à partir du troisième centimètre cube de solution, le rapport d'insolubilité s'accroît subitement en même temps que la progression d'eau diminue (1). Il est donc évident que le petit volume de la solution argentique favorise sa solubilité.

Ce n'est point, cependant, que l'eau n'exerce, comme on peut le supposer, une influence contraire à la solubilité, mais cette influence est loin d'être proportionnelle à la quantité d'eau mise en jeu. Le tableau ci-après représentant l'action de quantités régulièrement croissantes d'eau sur une même quantité de solution argentique permettra d'en juger.

Si on désigne comme précédemment par n les centimètres cubes d'eau, par n' ceux d'acide, la quantité d'eau introduite dans le mélange total, indépendamment de l'eau de constitution de l'acide, sera représentée par la formule $\frac{n+1}{n+1+n'}$.

CENTIMÈTRES CUBES			PROPORTION d'eau introduite dans le mélange total	RAPPORT d'insolubilité
de solution argentique	d'eau	d'acide chlorhydrique		
1	1	2,3	45 %	352
1	2	3,2	48 %	497
1	3	3,5	53 %	513
1	4	4,0	55 %	538
1	8	5,3	62 %	824

(1) Ce fait est d'autant plus singulier qu'une simple goutte d'eau suffit à reprécipiter une dissolution saturée de AgCl dans HCl.

On le voit, quand on octuple l'addition d'eau, c'est tout au plus si l'insolubilité double.

Quand on opère simultanément sur deux séries de solutions parallèles, la première contenant des quantités régulièrement croissantes de solutions à titre constant, la seconde des quantités de sel respectivement égales à celles de chaque terme correspondant de l'autre série, mais dans un volume d'eau toujours constant, on observera un fait très singulier que le tableau suivant fait ressortir :

SOLUTION ARGENTIQUE à titre constant.	SOLUTION à volume d'eau constant, dont chaque terme contient la même quantité d'argent que les termes de la série précédente	QUANTITÉ d'acide chlorhydrique à 40 % pour la		PROPORTION d'eau pour le mélange total		SOLUBILITÉ	
		1re série	2e série	1re série	2e série	1re série	2e série
1cc. correspondant à 0,00345 AgCl.	1cc. correspondant à 0,00345 AgCl.	1,7	1,7	37 %	—	236	—
2cc. correspondant à 0,00690 AgCl.	1cc. correspondant à 0,00620 AgCl.	3,7	2,4	35 %	29 %	256	162
3cc. correspondant à 0,01035 AgCl.	1cc. correspondant à 0,01035 AgCl.	5,1	3,7	37 %	21 %	236	171
4cc. correspondant à 0,01385 AgCl.	1cc. correspondant à 0,01385 AgCl.	6,2	5,5	39 %	15 %	213	191
8cc. correspondant à 0,03760 AgCl.	1cc. correspondant à 0.03760 AgCl.	13,0	11,7	38 %	0,078 %	226	203

Ainsi, pendant que dans la solution à titre constant la solubilité croît à mesure que l'acide se dilue, elle décroît, au contraire, dans la série parallèle à mesure que la solution argentique, et, par suite, l'acide lui-même, se concentrent. La courbe descendante de solubilité et la courbe ascendante d'insolubilité semblent ainsi tendre vers un point de convergence ; car, tandis que l'une descend de 236 à 213, la seconde

s'élève de 162 à 203. Mais si l'on pousse l'expérience plus loin, les deux courbes reviennent respectivement sur elles-mêmes et la convergence n'a pas lieu.

Voici les résultats comparatifs des deux séries pour des quantités plus fortes d'argent, soit à volume d'eau constant, soit à volume d'eau croissant :

CENTIMÈTRES CUBES de LIQUEUR ARGENTIQUE	SOLUBILITÉ	
	à volume d'eau croissant	à volume d'eau constant
10	215	160
12	227	110
16	236	150

Il y a donc là des faits très singuliers, mais que nous devons nous borner à signaler, ne sachant les expliquer.

Après l'influence de l'eau, nous avons cherché à déterminer celle des métaux auxquels l'argent peut se trouver associé. Favorisent-ils ou retardent-ils la solubilité? Et leur influence, s'ils en ont une, leur est-elle propre ou est-elle uniquement attribuable à l'eau qui les tient eux-mêmes en dissolution?

Nous avons pu vérifier d'abord que l'addition d'eau et celle de solutions salines retardent la solubilité dans des conditions *presque identiques*. Les sels semblent donc agir principalement par l'eau qu'ils contiennent. Toutefois, si l'on prend les chiffres obtenus avec les sels de cuivre, de bismuth, on voit que les métaux favorisent, dans une très faible mesure, l'acte de la dissolution. Nous avons constaté de plus que l'état de concentration du sel étranger ne modifiait pas son influence, c'est, du moins, ce que nous avons vérifié pour

des dissolutions de sulfate de cuivre, dont la concentration variait dans le rapport de $\frac{25}{1}$. Si ce fait est général, on voit que cette concentration est un facteur sans importance.

Une exception remarquable se présente pour le plomb. Ce métal semble retarder *toujours* la dissolution du chlorure d'argent; mais il faut tenir compte que, précipitant lui-même par l'acide chlorhydrique, il absorbe pour se dissoudre, concurremment avec le chlorure d'argent, une partie de l'énergie potentielle de l'acide.

En fait, le chlorure de plomb favorise la solution du chlorure d'argent, car la somme des quantités d'acide nécessaires à dissoudre isolément chacun des deux chlorures est plus forte d'environ 1/5ᵉ que celle qu'il faut employer pour dissoudre le précipité commun.

Dans plusieurs expériences où nous avons fait varier successivement, et suivant des limites assez grandes, le titre du sel de plomb, le titre du sel d'argent et celui de l'acide, cette quotité s'est maintenue sensiblement constante. En voici quelques exemples :

QUANTITÉ D'ACIDE EMPLOYÉE pour la dissolution isolée			QUANTITÉS D'ACIDE EMPLOYÉ pour la dissolution collective	DIFFÉRENCE ALIQUOTE
de l'argent	du plomb	TOTAL		
4.3	6.5	10.8	8.1	1/5ᵉ
9.6	11.5	21.1	16.4	1/5ᵉ
50.0	26.0	76.0	64.0	1/5ᵉ
110.0	30.0	140.0	114.0	1/5ᵉ

Comme on le voit, le plomb favorise, dans une proportion assez notable, la dissolution du chlorure d'argent.

Si au lieu de faire varier la quantité de sel étranger dans

la solution argentique, on fait, au contraire, croître la quantité d'argent en présence d'une quantité minime et constante de sel étranger, on constate, et ce fait est assez remarquable, que malgré l'accumulation successive de l'argent, cette trace de sel étranger conserve sur la solubilité une influence bien déterminée. Le tableau suivant le fera clairement ressortir :

Variations des rapports de solubilité avec des quantités croissantes de liqueur argentique, en présence d'une même quantité d'eau ou de sel.

QUANTITÉ de liqueur argentique employée	SOLUBILITÉ				
	pour cet argent seul	avec le cuivre	avec le plomb	avec le bismuth	avec le mercure
1cc.	201	372	396	309	347
2cc.	233	365	500	394	278
3cc.	269	300	394	321	277
4cc.	258	276	326	350	264
8cc.	276	256	339	418	221

Les sels mercureux modifient d'une manière tout à fait spéciale la solubilité du chlorure d'argent. Ainsi, si l'on prend un mélange de 1cc de solution saturée de protonitrate de mercure et de 1cc de la solution type d'argent, la dissolution ne se fera qu'après une addition d'acide qui représentera 3, 158, 152 fois le poids du chlorure d'argent mis en expérience (1).

La solubilité du chlorure mercureux offre d'ailleurs des

(1) Ce chiffre s'applique, bien entendu, à la dissolution extemporanée; on verra plus loin que l'influence du temps modifie singulièrement la proportion d'acide à employer.

particularités remarquables, aussi allons-nous en dire ici quelques mots.

SOLUBILITÉ DU CHLORURE MERCUREUX.

Ce qui est particulier dans la solubilité du chlorure mercureux, c'est qu'elle est en quelque sorte fonction du temps employé à l'effectuer. Les limites entre lesquelles elle varie ainsi peuvent être énormes puisque, dans une expérience, nous avons constaté une variation de 24.179 à 4.

Avec une liqueur contenant 16gr 2 par litre d'azotate mercureux, soit 0gr 0162 d'azotate par cent. cube, soit 0gr 01164 de protomercure, soit 0gr de protochlorure et, d'autre part, en prenant un acide chlorhydrique renfermant 0gr 4384 d'acide anhydre par cent. cube, pour obtenir une dissolution extemporanée, nous avons obtenu les résultats suivants :

CENTIMÈTRES CUBES de solution mercureuse	POIDS de PROTOCHLORURE représenté	CENTIMÈT. CUBES d'acide pour effectuer la dissolution	POIDS D'ACIDE ANHYDRE	RAPPORT DE SOLUBILITÉ entre le poids de protochlorure dissous et celui d'acide anhydre appelé à le dissoudre
1cc	0,0136	262gr 5	115gr 093	8462
2cc	0,0272	312	322 176	11845
3cc	0,0408	1146	502 463	12316
4cc	0,0444	1250	548 062	10075
8cc	0,1088	6000	2630 7	24179

Comme on le voit, la solubilité du chlorure mercureux dans l'acide chlorhydrique est infiniment faible, de plus elle présente une marche irrégulière, bien qu'elle offre une progression décroissante à mesure que l'élément mercureux s'accumule. Ainsi lorsque ce dernier croît dans la proportion

de 1 à 2, la solubilité diminue des 3/11es, quand il triple, la solubilité diminue de 1/3 et, elle n'est plus que du tiers de la valeur primitive pour une quantité de mercure octuple. Il serait intéressant de pousser les recherches plus loin, si les quantités d'acide qu'elles nécessitent ne les rendaient difficiles à exécuter tant au point de vue du prix de l'acide consommé que des accidents de l'appareil respiratoire qui ne tardent pas à se produire chez les opérateurs.

Ajoutons que les chiffres donnés ici peuvent être réduits assez exactement d'un cinquième si on veut se contenter d'une dissolution très approchée, mais non absolument complète.

Tels sont les principaux faits relatifs à la solubilité extemporanée du chlorure mercureux. Nous aurons occasion d'y revenir quand nous examinerons les modifications que la présence du chlorure d'argent apporte à ce phénomène.

D'autre part, la même quantité de 2^{cc} de solution mercureuse réprésentant 0^{gr} 03264 d'azotate et 0^{gr} 0272 de protochlorure a été additionnée et abandonnée à elle-même avec les quantités suivantes d'acide chlorhydrique à 37 0/0 :

25^{cc}; 50^{cc}; 75^{cc}; 100^{cc}.

Le premier mélange (25^{cc}) a terminé sa dissolution en 96 heures; on lui a aussitôt rajouté 2^{cc} de solution mercureuse qui se sont alors dissous en 20 heures seulement, soit 116 heures pour les 4 cent. cubes.

Les autres mélanges ont achevé leur première dissolution en :

Celle de 50 c. c. en 122 heures.
Celle de 75 c. c. en 121 —
Celle de 100 c. c. en 180 —

On a alors rechargé les quatre liquides d'une nouvelle dose de 2 c. c. de solution mercureuse (3e addition pour la liqueur

à 25 c. c., 2[e] pour les autres), c'est alors qu'apparaissent des faits assez singuliers.

Au bout de trois nouvelles heures, la liqueur à 25 c. c. a dissous 6 nouveaux centimètres cubes de solution mercureuse (total 10) pendant que ses congénères demeurent inertes.

Après 168 heures les liqueurs à 50 c. c. et 75 c. c. dissolvent leur seconde dose de 2 c. c. de sel mercureux tandis que celle de 100 c. c., malgré de fréquentes secousses demeure inerte.

Le sixième jour, la solution à 25 c. c. dissout à des intervalles assez rapprochés deux nouvelles doses de 3 c. c. (total 14), puis après un repos de deux heures, la solubilité, jusque-là faible et pour ainsi dire hésitante, s'exagère tout à coup et par des additions successives, de 2, 4, 8, 16 c. c. la liqueur de 25 c. c. dissout *en moins d'une heure* 54 autres c. c. (total 68).

Le même phénomène se produit bientôt chez la liqueur de 50 c. c. qui, après avoir en 7 heures dissous 5 cent. cubes, en dissout 46 dans la dernière heure de la septième journée. (Total 52.)

Pendant tout ce temps, les liqueurs à 75 et 100 c. c. sont demeurées inertes. Puis ce qu'on pourrait appeler la période de la *solubilité accélérée* s'ouvre pour la première au bout de 20 jours et pour la seconde au bout de 30.

Ces expériences singulières ont été recommencées une seconde fois : les résultats ont sensiblement concordé avec ceux du premier essai. Voici les rapports de solubilité entre le protochlorure dissous et l'acide employé :

25 c. c.	10,7
50 c. c.	18,7
75 c. c.	46,0
100 c. c.	13,2

Comme on peut le voir, si le rapport de solubilité est considérablement moindre que dans la solution extemporanée, l'orientation du phénomène reste encore la même que dans ce dernier cas. Ici aussi le petit volume du dissolvant semble favoriser et surtout accélérer la solubilité. Ici aussi on observe des points de rebroussement.

Nous avons renouvelé les mêmes expériences avec des solutions mercureuses plus concentrées. Les résultats que nous avons obtenus seront indiqués lorsque nous examinerons l'influence de la concentration des solutions métalliques sur leur solubilité.

Revenons maintenant à l'action mutuelle des métaux les uns sur les autres.

Solubilité extemporanée. — Si sans changer la dose de sel mercureux (1 c. c. de solution type), on fait croître graduellement les centimètres cubes de solution argentique, on voit dès le second centimètre cube d'argent l'insolubilité diminuer subitement de près de 4/5, puis continuer à suivre une marche rapidement, quoique brusquement décroissante. Le tableau suivant fera ressortir le fait :

POUR 1 cc. DE LA SOLUTION D'AZOTATE MERCUREUSE PRISE POUR TYPE				
NOMBRE DE CENTIMÈTRES CUBES		RAPPORT DE SOLUBILITÉ		OBSERVATIONS
de la solution argentique	d'acide chlorhydrique	pour l'argent	pour le calomel	
1	203	3,158,562	7,424	Pour l'argent, progression descendante dont la raison moyenne est égale à 765,348. Pour le mercure, la courbe est sinueuse.
2	105	816,897	4,144	
3	112	632,750	4,420	
4	80	311,187	3,157	
5	124	97,177	4,889	

Ainsi le chlorure d'argent se dissout en quantité variable suivant les conditions du milieu, mais parfaitement déterminable pour chacune d'elles et il arrive même qu'il favorise la dissolution d'un corps encore moins soluble que lui.

Solubilité avec le concours du temps. — Moins considérable que dans le cas précédent, l'influence de l'argent sur la solubilité du chlorure mercureux n'est cependant ni moins marquée, ni moins constante.

Parallèlement à des liqueurs chlorhydriques ne contenant que du mercure, nous en avons disposé d'autres de même volume et de même acide, savoir :

Une liqueur de 25 c. c.
— de 50 c. c.
— de 75 c. c.
— de 100 c. c.

contenant outre les 2 c. c. de la solution mercureuse type, 5 c. c. de la solution argentique type, ce qui réprésentait les rapports des équivalents.

Nous avons disposé de plus deux liqueurs de 375 c. c. du même acide contenant, la première 10 c. c. de solution mercureuse, et la seconde une même quantité de solution mercureuse, plus 10 c. c. de solution argentique (rapport des 2/5 de l'équivalent).

Le tableau ci-après permettra d'apprécier d'un coup d'œil les résultats comparatifs de ces diverses expériences (1).

(1) Pour connaître le titre de l'acide à la fin de l'expérience, posons :

T = le titre primitif de l'acide employé,
T' = le titre à la fin de l'expérience,
D = la densité de l'acide primitif,
n = le nombre de centimètres cubes de cet acide,

Résultats obtenus avec les liqueurs de HCl, *contenant originairement 2^cc de solution mercureuse correspondant à 0^gr0272 de* HgCl.

	LIQUEUR CONTENANT OUTRE LES 2 CENTIMÈTRES CUBES DE SOLUTION MERCUREUSE									LIQUEUR CONTENANT	
	25 cc. HCl	25 cc. HCl et 5 cc. de solution argentique. Rapports de l'équivalent	50 cc. HCl	50 cc. HCl plus 5 cc. de solution argentique	75 cc. HCl	73 cc. HCl plus 5 cc. de solution argentique	100 HCl	100 HlC plus 5 cc. de solution argentique		375 cc. HCl et 10 cc. de solution mercureuse	375 cc. HCl solution mercureuse et 10 cc. solution argentique
Temps employé à la dissolution des 2 premiers centimètres cubes. . . .	96 heures	48 heures	122 heures	48 heures	121 heures	48 heures	120 heures	48 heures			
Temps employé à la dissolution des 2 deuxièmes centimètres cubes . . .	26 —	16 —	46 —	16 —	49 —	162 —	Indéfinie	40 —	Temps employé à la dissolution des 10 premiers centimèt. cubes.	120 heures	72 heures
Période à laquelle s'est manifestée la solubilité accélérée	6e jour	3e jour	7e jour	3e jour	20e jour	3e jour	30e jour	4e jour	20 centimètres cubes nouveaux de solution mercureuse ont été dissous par la solution mercuroso-argentique avant que la solution mercureuse n'eût dissous les 10 premiers centimètres cubes.		
Nombre de centimèt. cubes dissous et de grammes de Hg2Cl représenté au bout d'une semaine . .	68 cc. 0 gr. 9248	28 cc. 0,38	52 cc. 0,7	142 cc. 1 gr. 93	4 cc. 0,054	102 cc. 1 gr. 38	2 cc 0,272	170 cc. 2 gr. 38			
Au bout de six semaines.	72 cc. 0 gr. 984	77 cc. 1 gr. 048	140 cc. 1,990	282 cc. 3,846	70 cc. 0,947	221 cc. 3,007	180 cc. 2,437	291 cc. 3,965		382 cc. 5,259	774 cc. 10,436
Titre de l'acide employé à la fin de l'expérience.	10 %	10 %	10 %	6,3 %	13,8 %	10 %	15 %	10 %		18,7 %	12,6 %
Rapports de solubilité . .	10,7	10,2	18,7	5,2	46	10,7	13,2	11		30,8	15,4

Ce tableau fait ressortir que :

1° La formation simultanée des chlorures argentique et mercureux accélère assez sensiblement la solubilité de ce dernier en même temps qu'elle en recule les limites ;

2° Pour le mercure seul, les petits volumes d'acide semblent agir plus vite que les grands.

Nous avons reconnu aussi que la chaleur accélère sensiblement la solubilité au moins pour les premières additions de sel mercureux.

Le moment où s'ouvre la période de *solubilité accélérée* est facile à reconnaître et à caractériser. Au lieu de précipité granuleux qui se produit aux premières additions de sel mercureux, ce dernier vient se répandre à la surface de l'acide en une couche laiteuse qui n'arrive pas même au fond du vase tant la dissolution est rapide.

Solubilité du chlorure de plomb. — Après avoir étudié la solubilité du chlorure de plomb dans ses rapports avec celle du chlorure d'argent, il nous restait, pour compléter le parallèle entre les trois métaux, à étudier cette solubilité en elle-même. Voici les résultats que nos expériences nous ont donnés avec un acide contenant 31,18 0/0 d'acide

n' = celui des centimètres cubes d'eau amenés par les affusions successives, on aura :

$$T' = \frac{TDn}{Dn + n'}$$

et si on préfère le calcul logarithmique faisant $\frac{n'}{Dn} = tg^2\varphi$

$$\log T' = \log T + 2 \log \cos \varphi$$

Pour la solution argentique la formule devient $T' = \frac{TDn}{Dn + n' + 5}$

La même formule peut servir à diluer le titre d'un acide. La quantité d'eau à ajouter étant représentée par n' on aura

$$n' = \frac{Dn\,(T - T')}{T'}$$

anhydre et avec les solutions d'azotate de plomb dont les titres varient suivant les indications ci-jointes :

POUR 2 CENTIMÈTRES CUBES DE LIQUEUR PLOMBIQUE				
TITRE des solutions de l'azotate de plomb	CENTIM. CUBES d'acide employés à effectuer la dissolution	QUANTITÉS PONDÉRALES		RAPPORTS de solubilité
		de Pb Cl	de H Cl	
10 %	12,5	0gr 1672	4gr 5	26,9
5 %	6,8	—	—	28,6
3,5 %	5,5	—	—	33,6
2,5 %	4,4	—	—	37,8
2 %	3,5	—	—	37,7
1,25 %	3,0	—	—	51,0
1,11 %	3,1	—	—	60,0
1 %	2,8	—	—	55,5
0,75 %	2,5	—	—	75,0
0,70 %	2,0	—	—	61,0
0,6 %	Le précipité ne se forme plus.			

On le voit, la solubilité du chlorure de plomb présente un fait particulier ; c'est que, bien que cette solubilité aille en décroissant d'une manière presque régulière avec la dilution du sel plombique, il arrive cependant un moment où elle retombe subitement à zéro.

Il nous a paru intéressant de rechercher exactement à quel point se produisait cette inversion de propriétés, au moins pour un acide d'un titre donné, car ce point doit vraisemblablement varier avec la concentration de l'acide. Nous avons constaté, en effet, qu'un acide très dilué cesse de précipiter même un sel très concentré.

Effets de la concentration des sels. — Nous venons de voir que, d'une manière générale, la solubilité du chlorure plombique croît avec le titre du sel. Ce n'est point un cas

particulier, mais bien une règle commune tout au moins pour les chlorures que nous avons étudiés.

Pour le chlorure mercureux voici, par exemple, les résultats moyens de plusieurs expériences qui ont été faites avec une solution d'un titre triple de celui de la liqueur primitive.

La reproduction parallèle et terme par terme de nos premières constatations permettra de saisir aisément les différences que nous signalons :

QUANTITÉS D'ACIDE mises en expérience	QUANTITÉS DISSOUTES		RAPPORT DE SOLUBILITÉ	
	AVEC LE SEL primitif	AVEC LE SEL de concentration triple	SEL FAIBLE	SEL CONCENTRÉ
25cc	0,984	2,514	10,7	4,7
50cc	1,990	5,734	18,7	4,0
95cc	0,947	3,333	46,0	3,7
100cc	2,437	8,610	13,2	5,6

Ainsi qu'on le voit, la marche de la solubilité, sans devenir constante, présente une irrégularité moins grande en ce sens que sans disparaître absolument, les points singuliers deviennent moins saillants. Quant au coefficient moyen, il est passé de 22,1 à 5,3 ce qui représente une augmentation de 410 pour 100.

En ce qui concerne le chlorure d'argent, voici les résultats que nous a fournis, avec de l'acide à 40 0/0, notre liqueur type, en en faisant venir le titre de 0,44 à 128 pour mille :

TITRE DES LIQUEURS de NITRATE D'ARGENT	RAPPORTS de SOLUBILITÉ	PROPORTION D'EAU ADDITIONNELLE fournie par la solution argentique en dehors de l'eau de constitution de l'acide
Pour 1000		Pour 100
0,44	824	62
0,8.	538	55
1.	513	53
1,33	497	48
2.	352	45
4.	236	37
8.	164	29
12.	136	24
16.	126	22
20.	129	17
24.	163	15
32.	124	12
40.	137	11
48.	115,8	9,4
64.	126	6,9
128.	144	6,4

On le voit, si, d'une manière générale, la solubilité du chlorure s'accroît avec la concentration, cela est surtout vrai pour les dilutions extrêmes. A partir de 8 0/0 elle devient presque régulière et se maintient avec quelque alternance entre 115,8 et 164 avec une moyenne de 136. Il y aura donc avantage dans une analyse, surtout lorsqu'on aura en vue le dosage de l'argent à l'état de chlorure, à maintenir la solution saline au-dessous de 4 pour 1000.

On pourra voir ci-joint, la courbe représentant les données du tableau ci-dessus.

Influence de la concentration de l'acide. — Les solutions que nous avons étudiées ici sont donc, même pour une température donnée, des variables et non des constantes. Mais ces variables ne sont pas seulement fonctions de la concentration du sel mis en expérience, elles le sont aussi de la concentration de l'acide. Les deux tableaux ci-après, relatifs à l'argent et au plomb, représentent les facteurs de ce second problème, tels qu'ils nous ont été fournis par l'expérience.

1° Pour une solution argentique aux 4/1000es ;

2° Pour une liqueur plombique aux 100/1000es.

	Titre des acides pour 100	Rapports de la solubilité.
		Argent.
A. —	44.	201
	40.	236
	32.	290
	25.	489
	20.	733
	16.	1011
	10.	2586
	8.	3135
	2.	5626
		Plomb.
B. —	18.	26,9
	13,39	45,0
	7,79	90,0

La marche décroissante de la solubilité à mesure que l'acide se dilue est, à la fois, on le voit, beaucoup plus rapide et beaucoup moins irrégulière que lorsque la dilution porte sur le sel.

Pour l'argent, l'insolubilité paraît assez approximativement tripler quand le titre de l'acide se dédouble.

Pour le plomb, elle a plutôt une tendance à doubler dans le même cas. La solubilité serait donc ici en raison directe du titre de l'acide.

CHAPITRE V

Conclusions

Comme corollaire du chapitre IV nous devons ajouter : que des solutions chlorhydriques des métaux ci-dessus mentionnés nous avons précipité par l'hydrogène sulfuré des chlorosulfures d'argent et de plomb, de plomb et de mercure, nous avons même obtenu un corps contenant cinq éléments : plomb argent, mercure, soufre, chlore. N'ayant pas eu le temps de déterminer les rapports pondéraux suivant lesquels ces corps sont combinés, nous devons nous borner à en signaler l'existeure.

Il résulte, en somme, des faits nombreux que nous venons de passer en revue que la dissolution est un acte fort complexe qui modifie presque toujours profondément et les propriétés physiques et les propriétés chimiques des corps mis en jeu. Un corps à l'état dissous n'est plus identique à ce qu'il était dans sa forme solide ; il est réellement dissocié et son état de dissociation est fonction de plusieurs variables. C'est, du moins, la conclusion qui s'impose pour peu qu'on examine l'histoire de quelques solubilités. Il peut résulter de cette étude quelque enseignement pour la marche de l'analyse

chimique. Celle-ci n'étant basée, en somme, que sur une série de dissolutions et de précipitations on conçoit aisément qu'elle sera soumise à toutes les variations que ces deux phénomènes présentent et certes, elles sont nombreuses !

Abstraction faite des experts qui trouvent de l'arsenic et du cuivre dans les organes qui n'en contiennent pas, on pourrait faire une curieuse statistique des erreurs d'analyse commises par des chimistes de la part desquels une erreur peut surprendre. Et il n'y a pas lieu de s'en étonner car la pratique dément à chaque instant ce que les livres d'analyse érigent pour ainsi dire en dogme. Pour chaque cas particulier, il y a des précautions à prendre, et seule, une étude approfondie des faits les fera connaître. Nous avons fait cette étude pour le premier groupe plomb, mercure au minimum et argent (1), et, pour ce qui concerne surtout l'argent et le plomb, nous disons :

1° Ne point prendre, pour faire l'essai, un volume de liquide trop faible, on pourrait ainsi laisser passer l'argent inaperçu ;

2° Si l'on ne veut pas chercher le plomb, réduire le titre salin de la liqueur aux 4/1000 et même au-dessous ;

3° Dans le cas contraire, en élever la concentration au moins aux 7/1000, titre auquel commence la précipitation du plomb avec un acide de titre moyen ;

4° Enfin et surtout *diluer fortement l'acide chlorhydrique*. Un titre de 5 à 10 0/0 paraît devoir mettre à l'abri de toutes les erreurs.

Nous avons constaté que, faute d'observer ces précautions, on peut méconnaître la présence de l'argent dans une liqueur contenant jusqu'à 6 gr. de sel argentique.

Quant aux conclusions théoriques qui peuvent ressortir

(1) Nous ne parlons pas ici du thallium dont il est plus simple de rechercher la présence à l'aide du spectroscope.

des faits singuliers que nous avons constatés dans la solubilité des chlorures d'argent, de plomb et de mercure, nous laissons à d'autres plus autorisés que nous le soin de les poser, nous estimant suffisamment payés de notre peine si nous avons réussi à en établir les prémisses.

Vu : PRUNIER.

Vu et approuvé :

A. CHATIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

GRÉARD.

620.3.82. Paris-Imp. PAUL DUPONT, 41, rue Jean-Jacques-Rousseau.